

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 16 JANVIER 1893.

PRÉSIDENTE DE M. DE LACAZE-DUTHIERS.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIOLOGIE. — *Des mouvements de natation de la Raie.*

Note de M. MAREY.

« Les grandes variétés de conformation qu'on observe dans les animaux aquatiques font présumer que des variétés correspondantes doivent exister dans leur genre de locomotion.

» Une des premières applications de la Photographie à l'analyse des mouvements des animaux fut faite à la Station physiologique, sur la natation de l'Anguille. Nous avons constaté que le corps tout entier de l'animal participe à la propulsion, au moyen d'une ondulation horizontale qui commence à la tête et finit à la queue.

» En possession, aujourd'hui, d'appareils plus perfectionnés et d'ani-

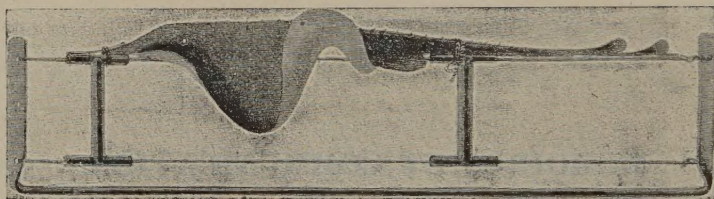
maux marins vivants ⁽¹⁾, nous avons essayé d'étudier un autre genre de mouvement ondulatoire, celui des nageoires latérales de la Raie.

» Ici l'ondulation porte sur les deux nageoires à peu près symétriquement; en outre, elle se fait dans le sens vertical, c'est-à-dire que chaque point du bord des nageoires s'élève et s'abaisse tour à tour. L'observation directe ne nous ayant pas paru capable de donner à cet égard des renseignements plus complets, nous avons recouru à la Chronophotographie.

» Pour bien suivre les phases du phénomène, il fallait maintenir l'animal devant l'objectif, tout en lui laissant le libre mouvement des nageoires.

» A cet effet, une bande de fer plat (*fig. 1*) fut, à ses deux extrémités, tordue et coudée à angle droit. Entre ces deux pièces verticales, deux fils d'acier fortement tendus servirent de point d'appui aux organes fixateurs. Ceux-ci étaient portés par des tubes métalliques réunis par des entretoises et qui glissaient à volonté le long des fils d'acier, pour s'adapter à des poissons de tailles différentes. La tête fut maintenue entre les mors d'une pince plate, tandis que la base de la queue, couchée dans une gouttière de métal, y fut assurée par une ligature.

Fig. 1.



» Ainsi maintenue par ses deux extrémités et soutenue par le fil d'acier sur lequel reposait sa face ventrale, la Raie fut immergée dans un aquarium à deux parois de glaces; elle se détachait sur le champ lumineux de l'horizon.

» L'animal resta longtemps immobile; enfin, excité au moyen d'une baguette, il se mit à agiter ses nageoires d'un mouvement régulier qui, pour chaque excitation, se prolongeait pendant des minutes entières.

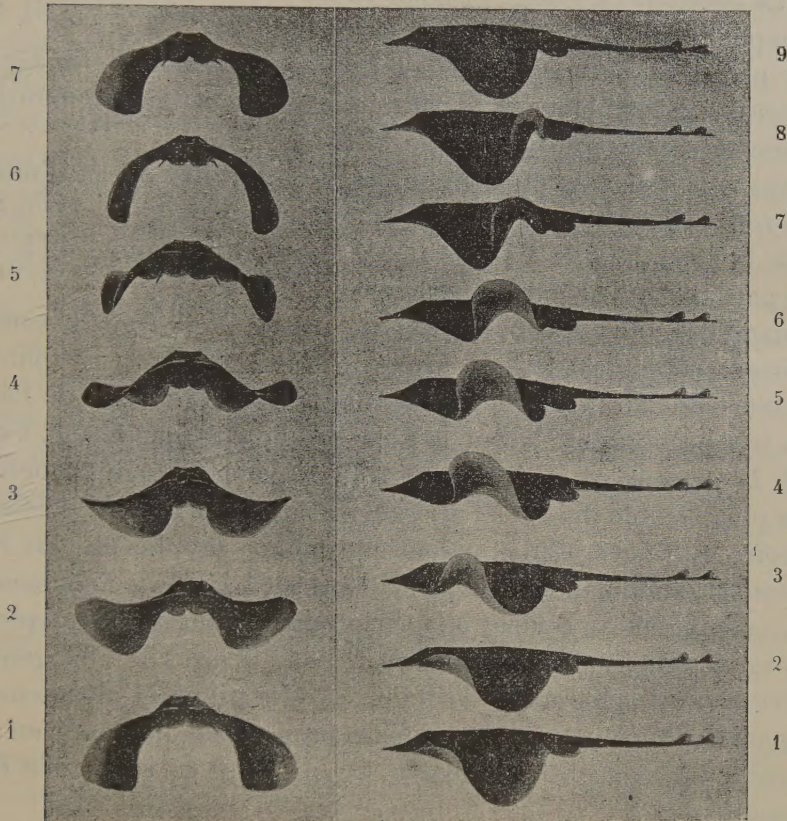
» L'animal fut orienté de différentes manières dans l'aquarium: tantôt il était vu de côté, tantôt de face. Les deux séries d'images ainsi obtenues ont été réunies dans la *fig. 2*. On n'y a pas représenté les pièces qui servaient à la contension de l'animal. Dans chacune des deux séries la succession des images se lit de bas en haut. La fréquence était de dix images par seconde.

(¹) M. Dohrn, Directeur de la Station zoologique de Naples, nous a gracieusement fourni les animaux vivants sur lesquels ces études ont été faites.

» Vu de côté, le mouvement présente les caractères suivants :

» L'onde naît en avant par un soulèvement du bord de la nageoire, mais bientôt les parties qui se sont élevées les premières s'abaissent, tandis que le soulèvement se propage vers l'arrière en augmentant d'amplitude. Lorsque l'onde a franchi la partie moyenne du corps, elle diminue rapidement et s'évanouit à l'arrière de la nageoire, de chaque côté de la

Fig. 2.



base de la queue. Avant que cette première onde ait disparu, il s'en forme une nouvelle par un nouveau soulèvement du bord antérieur de la nageoire. Ces ondes successives marchent toutes de la même façon de l'avant à l'arrière. Enfin, autant qu'on en peut juger par le modelé des images, les parties soulevées de la nageoire paraissent convexes en dehors, en bas et en arrière.

» Cette première série d'images montre toutes les phases de la propa-

gation d'une onde, et, comme la neuvième image est identique à la première, il s'ensuit que tout le mouvement est contenu dans huit images et que sa durée a été de huit dixièmes de seconde. Vu sous un seul aspect, ce mouvement est assez difficile à comprendre, mais il va s'éclairer par sa seconde série d'images où la Raie est vue par l'avant.

» Sur cette nouvelle série, six images représentent le cycle complet du mouvement, c'est-à-dire que la septième image est identique à la première. Le parcours de l'onde s'est fait en six dixièmes de seconde; il était donc un peu plus rapide que dans le cas précédent.

» La première chose qui nous ait frappé en voyant ces images, c'est leur extrême ressemblance avec celles que donne la Chronophotographie appliquée au vol des oiseaux.

» Dans leur abaissement extrême, les ailes offrent l'aspect d'une demi-circonférence dont le corps occupe la partie moyenne ⁽¹⁾. De même, le corps de la Raie, dans la sixième image, occupe le sommet de la courbe formée par les deux nageoires abaissées.

» Quand l'aile de l'oiseau, arrivée au sommet de sa course, commence à s'abaisser, son bord postérieur, formé de plumes flexibles, est soutenu par la résistance de l'air; il se courbe alors et donne à la surface de l'aile une torsion très prononcée ⁽²⁾. Sur la Raie, dès la troisième image, l'abaissement de la nageoire commence et se traduit par un gauchissement de sa portion plus flexible qui est à l'arrière, de sorte que le bord postérieur de la nageoire est relevé. Cette torsion se prononce de plus en plus dans les quatrième et cinquième images; elle disparaît à la fin de l'abaissement.

» Si maintenant on revient à la série précédente, on s'explique mieux la propagation de l'onde et l'on saisit mieux, d'après le changement du diamètre vertical apparent de la Raie, les élévations et abaissements de ses nageoires. On comprend que, dans la propagation de l'onde en arrière, une partie de la nageoire est passive, et que c'est la résistance de l'eau qui la soutient ⁽³⁾.

» Cette analogie entre la natation et le vol était, du reste, naturelle; dans ces deux genres de locomotion, en effet, les organes propulseurs

(1) Voir le *Vol des Oiseaux*, fig. 99, p. 170. Paris, G. Masson; 1890.

(2) *Ibid.*, fig. 85 à 88.

(3) Ces deux séries de figures de la Raie n'ayant pas été recueillies simultanément ne sont pas absolument comparables entre elles et ne permettraient pas la construction de figures en relief comme nous avons fait pour l'oiseau.

agissent sur un fluide; de part et d'autre, la propulsion s'obtient par l'action d'une surface flexible qui s'incline obliquement par rapport à la direction de son mouvement.

» Il est même probable que ces deux genres de locomotion s'éclaireront l'un par l'autre : il semble, en effet, que la forte inclinaison que prend, à la fin de l'onde, la partie postérieure de la nageoire, justifie les idées émises par M. Goupil sur le rôle de la courbure des derniers éléments de la surface de l'aile dans le mécanisme du vol ⁽¹⁾.

» Pour le zoologiste, cette comparaison pourra jeter quelque lumière sur les conditions de l'adaptation du membre antérieur à la locomotion dans les fluides.

» Ces recherches doivent être poursuivies dans des conditions variées, qu'une installation insuffisante ne nous a pas permis de réaliser. Il faudra reprendre les images chronophotographiques de la Raie nageant en liberté, afin de déterminer, comme nous l'avons fait pour l'Anguille, le rapport de la vitesse de l'onde avec celle de la progression du poisson.

» Enfin, pour apprécier, au point de vue mécanique, l'action de ce propulseur, on devra déterminer les mouvements imprimés par le poisson à l'eau dans laquelle il nage, c'est-à-dire la direction et la forme des courants et des remous que produit l'action des nageoires.

» Dans une prochaine Note, nous indiquerons la manière d'analyser, par la Chronophotographie, les mouvements qui se passent dans un milieu liquide. »

ANATOMIE GÉNÉRALE. — *Recherches microscopiques sur la contractilité des vaisseaux sanguins*; par M. L. RANVIER.

« Lorsque l'on veut observer l'effet des excitants sur les vaisseaux sanguins, on place sur la platine du microscope, dans des conditions déterminées, un organe vivant, vasculaire et transparent, et on le soumet à des excitations mécaniques, physiques ou chimiques. C'est ainsi qu'ont procédé Poiseuille et ses nombreux imitateurs. J'ai répété ces expériences, et elles m'ont toujours laissé subsister des doutes dans l'esprit.

» Les artères sont contractiles à un haut degré. Pas n'est besoin du microscope pour le reconnaître; une expérience n'est même pas néces-

(1) GOUPIL, *La Locomotion aérienne*. Charleville, 1884.

saire pour le constater : une simple observation suffit. Cette observation a été faite la première fois par M. Schiff; tout le monde la connaît aujourd'hui. Je veux parler de la contraction rythmique des artères auriculaires du lapin. Or l'oreille tout entière est rouge quand les artères sont dilatées; elle est pâle, quand elles sont contractées. Faut-il en conclure que la contraction et le relâchement alternatifs portent sur tous les vaisseaux, artères, capillaires et veines? Non à coup sûr, car il suffit que, par suite de la contraction des artères, il n'arrive plus de sang dans les capillaires et les veines pour que ces derniers vaisseaux, en vertu de l'élasticité de leur paroi, se débarrassent du sang qui les remplissait en l'envoyant dans les grosses veines du cou.

» Des considérations analogues peuvent être présentées aussi bien si l'observation est faite au microscope sur un organe transparent, par exemple la membrane interdigitale, le mésentère ou la langue de la grenouille, la vessie du rat nouveau-né, etc. Il ne résulte pas de ce que l'on voit diminuer le calibre des capillaires, au moment où les artères se contractent, pour admettre que leur paroi est contractile. On conçoit, en effet, que, par suite de la contraction artérielle, la tension du sang étant abaissée dans les capillaires, ceux-ci puissent revenir sur eux-mêmes par le simple jeu de leur élasticité.

» Je pensai, dès lors, qu'il fallait faire l'expérience dans des conditions différentes de celles où l'on s'était placé jusqu'ici. Il fallait soumettre à l'excitation électrique une membrane vasculaire vivante encore, mais entièrement détachée de l'animal, afin d'y supprimer la circulation. Il fallait, en un mot, agir sur les vaisseaux sanguins comme on agit sur les fibres musculaires lorsque l'on veut étudier les modifications qu'elles subissent sous l'influence des secousses d'induction. Cette expérience sur la contraction des fibres musculaires, je l'avais déjà faite et, par conséquent, j'étais bien préparé à expérimenter sur les vaisseaux sanguins.

» C'est dans la membrane rétrolinguale de la grenouille que j'avais trouvé des faisceaux musculaires convenables pour l'observation physiologique de la contraction. On aurait pu choisir la même membrane pour expérimenter sur les vaisseaux; mais il m'a semblé que les mouvements qui se produisent nécessairement dans la préparation, par suite de la contraction des muscles, devaient nuire à l'observation délicate que je me proposais de faire sur les vaisseaux. Cette difficulté ne saurait se produire dans la membrane périœsophagienne, dont les seuls éléments musculaires sont ceux qui, sous la forme de fibres-cellules, sont annexés aux

vaisseaux sanguins. Cette dernière membrane a encore l'avantage d'être d'une minceur extrême et de posséder un riche réseau vasculaire. En outre, il me semblait que l'abondance des nerfs de toute sorte qu'elle contient devait être une condition favorable à la production des phénomènes que je recherchais.

» Voici les détails de l'expérience : la membrane périœsophagienne est placée sur le disque de la chambre humide dans une ou deux gouttes de sérosité péritonéale. Après l'avoir régulièrement étendue, on la maintient en extension au moyen d'un anneau de platine ; puis on dispose les électrodes de papier d'étain et l'on recouvre d'une lamelle de verre, que l'on fixe avec de la paraffine (voir *Comptes rendus*, t. CX, p. 613).

» Examinons d'abord une artériole. A l'état vivant, dans son propre plasma, elle montre d'une manière fort nette certains de ses éléments, entre autres ses fibres musculaires lisses et sa lame élastique interne.

» La petite machine d'induction, dont on fait habituellement usage dans les recherches d'histophysiologie, est alors mise en communication avec les électrodes, et, rapprochant l'une de l'autre les bobines de la machine, on cherche le courant suffisant pour faire contracter les fibres musculaires. Elles se contractent, et leur contraction peut être assez forte pour faire disparaître la lumière du vaisseau. Au moment où la contraction se produit, les plis de la lame élastique interne deviennent plus prononcés. Ils arrivent à se toucher ; c'est ainsi que s'efface le calibre de l'artériole. Si l'on coupe le courant, l'artère revient peu à peu à son diamètre primitif.

» On peut répéter l'expérience un grand nombre de fois et la montrer successivement à plusieurs personnes. Aussi cette expérience peut-elle être faite à un cours. J'en ai rendu témoins mes auditeurs du Collège de France.

» Elle fournit des renseignements intéressants sur le mode de contraction des fibres musculaires lisses. Ces cellules sont formées d'un faisceau de fibrilles longitudinales, noyées dans une gangue protoplasmique commune. Sur les bords d'une artériole couchée dans le champ du microscope, elles laissent voir la coupe optique de leurs fibrilles comme autant de petits cercles réfringents, plus réfringents que la substance qui les sépare (voir mon *Traité technique d'Histologie*). Ces petits cercles peuvent être distingués dans les cellules musculaires vivantes à l'état de repos ; mais ils deviennent indistincts pendant la contraction. Cela provient de ce

qu'en se raccourcissant les fibrilles augmentent d'épaisseur et s'appliquent plus exactement les unes contre les autres.

» Il me paraît difficile de donner une autre interprétation de ce phénomène; du reste, celle que je viens de proposer est simple et fort vraisemblable (1).

» Lorsque l'on fait agir un courant faible quoique suffisant, la tunique musculaire de l'artériole ne se contracte pas également. Certains de ses segments sont à l'état de contraction, tandis que les autres ne sont pas sortis de l'état de repos. Pour les faire contracter, il faut faire agir un courant plus fort.

» Lorsque, sous l'influence d'un courant de moyenne intensité, il se produit sur une artériole une zone de contraction, celle-ci ne se déplace pas, et si, après un instant de repos, on fait passer le même courant, la zone de contraction se reproduit au même point.

» On ne peut, à l'aide de l'excitation électrique directe, rien produire dans les artères qui puisse être comparé à un mouvement péristaltique. Des mouvements de ce genre ont été admis dans l'appareil vasculaire par quelques-uns; mais cette opinion ne semble reposer sur aucune expérience.

» Ce que j'ai à ajouter maintenant, au sujet de l'action des courants d'induction sur les vaisseaux capillaires, ne demandera pas de grands développements. Jamais, dans les conditions où je me suis placé, conditions indiquées dans cette Note, je n'ai vu survenir sous l'influence de ces courants, quelle qu'ait été leur intensité, le plus léger mouvement de contraction dans les capillaires. »

(1) A propos de cette expérience, qui montre dans des conditions nouvelles les fibres musculaires lisses passant de l'état de repos à l'état de contraction, je crois devoir revenir encore sur ce que j'ai déjà dit bien des fois, mais dont cependant les physiologistes et les histologistes ne semblent pas tenir grand compte.

Les fibres musculaires lisses se contractent tout aussi bien que les fibres striées; il ne faut pas chercher dans la striation la raison de la contraction elle-même : de la striation dépend seulement un des modes de la contraction. Les fibres striées se contractent brusquement; les fibres lisses se contractent lentement.

CORRESPONDANCE.

L'ACADÉMIE ROYALE DES SCIENCES DE TURIN rappelle les conditions du concours pour le *neuvième prix Bressa* :

Suivant la volonté du testateur, ce concours a pour but de récompenser le savant ou l'inventeur, à *quelque nation qu'il appartienne*, lequel, durant la période quadriennale de 1891-1894, « au jugement de l'Académie des Sciences de Turin, aura fait la découverte la plus éclatante et la plus utile, ou qui aura produit l'Ouvrage le plus célèbre en fait de Sciences physiques et expérimentales, Histoire naturelle, Mathématiques pures et appliquées, Chimie, Physiologie et Pathologie, sans exclure la Géologie, l'Histoire, la Géographie et la Statistique ».

Ce Concours sera clos le 31 décembre 1894.

La somme fixée pour ce prix sera de 10416 (dix mille quatre cent seize francs).

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, une brochure de M. *Paul Tannery*, intitulée « La Correspondance de Descartes, dans les inédits du fonds Libri, étudiée pour l'Histoire des Mathématiques » (extrait du *Bulletin des Sciences mathématiques*, 2^e série, t. XV et XVI, 1891-1892).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la somme des logarithmes des nombres premiers qui ne dépassent pas x* . Note de M. CAHEN, présentée par M. Picard.

« Dans le Tome XCVI des *Comptes rendus de l'Académie*, Halphen avait donné une méthode pour l'évaluation de la valeur asymptotique de certaines fonctions numériques. Il se proposait de continuer ses recherches et notamment de démontrer l'important résultat suivant, qu'on n'avait pas, dit-il, encore démontré : *La somme des logarithmes des nombres premiers qui ne dépassent pas x est asymptotique à x* . La mort a empêché l'illustre géomètre de tenir sa promesse. Il voulait d'ailleurs, sans doute, s'appuyer sur la décomposition de la fonction $\zeta(z)$ de Riemann en facteurs primaires, mais le résultat énoncé à ce sujet par Riemann était beaucoup trop incertain pour que Halphen ait cru pouvoir s'en servir. Depuis, dans un Mémoire qui a obtenu le grand prix des Sciences mathématiques pour l'année 1892, M. Hadamard a établi rigoureusement le résultat de

Riemann. C'est pourquoi, sur le conseil de M. Picard, j'ai cherché à rétablir le raisonnement, qui était probablement celui d'Halphen.

» Soit $\theta(x)$ la somme des logarithmes nombres premiers qui ne dépassent pas x . On a

$$\zeta(z) = \prod_{p} \frac{1}{1 - \frac{1}{p^z}},$$

p désignant les nombres premiers.

» D'où, facilement,

$$\frac{\zeta'(z)}{\zeta(z)} = - \sum_p \log p \left(\frac{1}{p^z} + \frac{1}{p^{2z}} + \dots \right).$$

» Si l'on ordonne cette série sous la forme $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha_n}{n^z}$, la somme des n premiers coefficients est $-\psi(n)$, en posant

$$\psi(n) = \theta(n) + \theta\left(n^{\frac{1}{2}}\right) + \theta\left(n^{\frac{1}{3}}\right) + \dots,$$

et ce développement est valable pour les valeurs de z dont la partie réelle est plus grande que 1.

» Donc

$$\psi(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{AB} \frac{x^z}{z} \frac{\zeta'(z)}{\zeta(z)} dz,$$

AB étant une parallèle à Oy, indéfinie dans les deux sens, et d'abscisse supérieure à 1.

» Pour évaluer cette intégrale par la méthode de M. Halphen, j'intègre la fonction sous le signe \int , le long du contour d'un rectangle ABCD; BC, AD étant à l'infini, et CD étant à gauche du point 1, mais tel que le rectangle ne renferme pas d'autre pôle que 1, de la fonction sous le signe \int .

» On a

$$\frac{1}{2\pi} \int_{ABCD} \frac{x^z}{z} \frac{\zeta'(z)}{\zeta(z)} dz = -x,$$

et, par suite,

$$\psi(x) = x + \int_{BCDA} \frac{x^z}{z} \frac{\zeta'(z)}{\zeta(z)} dz.$$

» Je dis maintenant que \int_{BC} et \int_{DA} sont nulles. C'est là sans doute ce qui avait arrêté Halphen, car si l'on essaye d'appliquer la méthode qu'il a donnée pour l'intégrale $\int \frac{x^z}{z} \frac{\theta(z-1)}{\zeta(z)} dz$, on ne sait pas si $\frac{\theta'(z)}{\zeta(z)} [\theta(z) = \zeta(z)(1 - 2^{1-z})]$

voir le passage cité] est développable en série pour des valeurs de z dont la partie réelle soit plus petite que 1.

» Mais, d'après le résultat de M. Hadamard, dont on a parlé plus haut, on a

$$\begin{aligned}\zeta'(z) &= 2 \sum_{\alpha} \frac{z - \frac{1}{2}}{\alpha^2 + \left(z - \frac{1}{2}\right)^2} - \frac{1}{2} \frac{\Gamma'\left(\frac{z}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{z}{2}\right)} - \frac{1}{z} - \frac{1}{z-1} + \frac{1}{2} l\pi \\ &= 2 \sum_{\alpha} \frac{z - \frac{1}{2}}{\alpha^2 + \left(z - \frac{1}{2}\right)^2} - \frac{1}{2} C - \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z-2}{n(z+2n-2)} - \frac{1}{z} - \frac{1}{z-1} + \frac{1}{2} l\pi,\end{aligned}$$

les α étant les racines de la fonction $\zeta(t)$ de Riemann.

» Alors

$$\begin{aligned}\frac{1}{2\pi} \int_{BC \text{ ou } DA} \frac{x^z}{z} \frac{\zeta'(z)}{\zeta(z)} dz \\ = \frac{1}{2\pi} \int_{BC \text{ ou } AD} \frac{x^z}{z} \left[2 \sum_{\alpha} \frac{z - \frac{1}{2}}{\alpha^2 + \left(z - \frac{1}{2}\right)^2} - \frac{1}{2} C - \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z-2}{n(z+2n-2)} - \frac{1}{z} - \frac{1}{z-1} + \frac{1}{2} l\pi \right] dz\end{aligned}$$

tend vers zéro lorsque BC et AD s'éloignent indéfiniment, parce que chacune des parties de cette intégrale tend vers zéro.

» Il reste donc

$$\psi(x) = x - \int_{DC} \frac{x^z}{z} \frac{\zeta'(z)}{\zeta(z)} dz.$$

Il reste à démontrer que $\varphi(x) = \frac{1}{2i\pi} \int_{DC} \frac{x^z}{z} \frac{\zeta'(z)}{\zeta(z)} dz$ est infiniment petit par rapport à x pour x infiniment grand. Ici la méthode même de M. Halphen s'applique.

» Si l'on pose

$$F(x) = \frac{1}{2i\pi} \int_{DC} \frac{x^z}{z} \frac{\theta'(z)}{\zeta(z)} dz, \quad \theta(z) = \zeta(z) \left(1 - \frac{1}{2^{z-1}}\right) = 1 - \frac{1}{2^z} + \frac{1}{3^z} - \frac{1}{4^z} \dots,$$

on a

$$-\varphi(x) = \frac{1}{2i\pi} \int_{DC} \frac{x^z}{z} \frac{\theta'(z)}{\zeta(z)} \frac{2^{z-1}}{1-2^{z-1}} dz - \frac{l_2}{2i\pi} \int_{DC} \frac{x^z}{z} \left(\frac{1}{1-2^{z-1}}\right) dz,$$

et, puisque la partie réelle de z est plus petite que 1,

$$\begin{aligned}-\varphi(x) &= \frac{1}{2i\pi} \int_{DC} \frac{x^z}{z} \frac{\theta'(z)}{\zeta(z)} [2^{z-1} + 2^{2(z-1)} + 2^{3(z-1)} + \dots] dz - \frac{l_2}{2i\pi} \int_{DC} \frac{x^z}{z} (1 + 2^{z-1} + \dots) dz \\ &= \left[\frac{1}{2} F(2x) + \frac{1}{2^2} F(2^2 x) + \dots \right] - 2l_2.\end{aligned}$$

» La série du second membre étant convergente, on a

$$\lim_{n=\infty} \left[\frac{1}{2^n} F(2^n x) + \frac{1}{2^{n+1}} F(2^{n+1} x) + \dots \right] = 0.$$

» Posant $2^{n-1} x = X$,

$$\frac{x}{2} \lim_{X=\infty} \left\{ \frac{1}{X} \left[\frac{1}{2} F(2X) + \frac{1}{2^2} F(2^2 X) + \dots \right] \right\} = 0$$

ou

$$\lim_{X=\infty} \left[\frac{-\Phi(X) + 2l_2}{X} \right] = 0$$

ou enfin

$$\lim_{X=\infty} \left[\frac{\Phi(X)}{X} \right] = 0. \quad \text{C. Q. F. D.}$$

Donc

$$\psi(x) = x(1 + A),$$

A devenant nul pour $x = \infty$.

» Ainsi $\psi(x)$ est asymptotique à x .

» Maintenant on a

$$\psi(x) - 2\psi\left(x^{\frac{1}{2}}\right) < \theta(x) < \psi(x)$$

ou

$$x \left[(1 + A) - 2 \frac{1 + A'}{\sqrt{x}} \right] < \theta(x) < x(1 + A).$$

» Donc $\theta(x)$ est asymptotique à x : c'est le résultat énoncé par Halphen. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les équations différentielles d'ordre supérieur dont l'intégrale n'admet qu'un nombre fini de déterminations.* Note de M. **PAUL PAINLEVÉ**, présentée par M. Picard.

« En étendant les méthodes de M. Picard à l'étude des transformations simplement rationnelles des surfaces (voir les *Comptes rendus*, janvier, février 1890), j'ai déjà signalé l'utilité de cette théorie pour l'intégration de certaines classes d'équations du second ordre; mais les résultats que j'ai obtenus peuvent être rendus beaucoup plus complets et précis, et c'est ce que je me propose de montrer dans cette Note.

» Considérons une équation du second ordre

$$(1) \quad dx = \frac{dy}{y'} = \frac{dy'}{y''} \quad \text{avec} \quad F[y'', y', y, (x)] = 0,$$

F étant algébrique et de genre p en y'', y', y . Si l'intégrale de (1) ne prend que n valeurs autour des points critiques mobiles, cette intégrale est une fonction à n déterminations, transcendante ou algébrique, des valeurs y_0, y'_0 de y, y' pour $x = x_0$. Nous étudions exclusivement le cas où y est une fonction algébrique des constantes y_0, y'_0 . L'intégrale peut alors s'écrire

$$(2) \quad y^n + R_{n-1}[\alpha, \beta, \gamma, (x)]y^{n-1} + \dots + R_0[\alpha, \beta, \gamma, (x)] = 0;$$

les α, β, γ sont trois constantes, liées par une relation algébrique

$$(3) \quad \varphi(\alpha, \beta, \gamma) = 0,$$

qui entrent rationnellement dans les R_i et qui, inversement, s'expriment en fonction rationnelle de y'', y', y : $\alpha = \rho[y'', y', y, (x)]$, etc. Toute intégrale première de cette forme $\delta = R[y'', y', y, (x)]$ est une fonction rationnelle de α, β, γ . Si l'on tient compte de $F = 0$, α et β sont des fonctions algébriques de y', y que nous représentons par (α) et (β) .

» Ceci rappelé, soit ϖ le genre de la surface $\varphi = 0$, et soit Q_i un des ϖ polynômes adjoints à cette surface, P_j un des p polynômes adjoints à $F = 0$. On a

$$(4) \quad \begin{cases} \frac{Q_i(\alpha, \beta, \gamma)}{\varphi'_{\gamma}} \left[\frac{\partial(\alpha)}{\partial y} \frac{\partial(\beta)}{\partial y'} - \frac{\partial(\alpha)}{\partial y'} \frac{\partial(\beta)}{\partial y} \right] \\ = \frac{\lambda_1 P_1 + \lambda_2 P_2 + \dots + \lambda_p P_p}{F'_{y''}} = \frac{P[y'', y', y, (x)]}{F'_{y''}}. \end{cases}$$

» D'autre part, $\left[\frac{\partial(\alpha)}{\partial y} \frac{\partial(\beta)}{\partial y'} - \frac{\partial(\alpha)}{\partial y'} \frac{\partial(\beta)}{\partial y} \right]$ est un dernier multiplicateur de (1); il en est donc de même de $\frac{P}{F'_{y''}}$. L'équation au dernier multiplicateur de (1) doit donc admettre ϖ solutions, linéairement distinctes, de la forme $\frac{P}{F'_{y''}}$. En exprimant qu'il en est ainsi, on obtient un système d'équations linéaires et homogènes entre les $\lambda_i(x)$ et les $\frac{d\lambda_i}{dx}$. L'intégrale de ce système doit dépendre de ϖ constantes arbitraires.

» J'ai déjà établi un théorème analogue pour les équations du premier ordre : dans ce cas, y s'exprime rationnellement à l'aide de deux constantes α, β liées par la relation algébrique $\varphi(\alpha, \beta) = 0$ de genre ϖ' . Si P désigne un des polynômes adjoints de la courbe $F[y', y, (x)] = 0$, le binôme $(dy - y' dx)$ doit admettre ϖ' multiplicateurs de la forme $\frac{P}{F'_{y'}}$. Inversement, s'il existe q multiplicateurs de cette forme ($q > 1$), l'intégrale

est bien de l'espèce étudiée et $\varpi' = q$. Quand $q = 1$, l'équation s'intègre par deux quadratures dont une totale; si l'intégrale est de l'espèce étudiée (ce qui n'a pas lieu nécessairement), ϖ' est égal à 1.

» Pour les équations du second ordre, cette réciproque est plus compliquée. Quand il existe q multiplicateurs ($q > 1$) tels que $\frac{P}{F_{y''}}, \frac{P'}{F_{y''}}, \dots$, deux cas peuvent se présenter :

» 1° Les intégrales premières $\frac{P}{P'} = h$ ne se confondent pas toutes entre elles. — L'intégrale de (1) est bien alors une fonction algébrique des constantes. De plus, la relation $\varphi = 0$ est de genre $\varpi = q$; en effet, l'égalité

$$\frac{P}{F_{y''}} = A(\alpha, \beta) \left[\frac{\partial(\alpha)}{\partial y} \frac{\partial(\beta)}{\partial y'} - \frac{\partial(\alpha)}{\partial y'} \frac{\partial(\beta)}{\partial y} \right]$$

montre que A est une fonction rationnelle de α, β, γ . A l'intégrale double de première espèce $\iint A d\alpha d\beta$ correspond une intégrale de première espèce de $\varphi = 0$. Le genre ϖ de $\varphi = 0$ est donc au moins égal à q , et, comme il ne peut dépasser q , on a $\varpi = q$. La surface $\varphi = 0$ n'admet pas d'ailleurs une infinité de transformations birationnelles en elle-même. L'équation (1) s'intègre algébriquement.

» 2° Les intégrales $\frac{P}{P'} = h$ se réduisent à une seule. — L'intégration de (1) est ramenée évidemment à celle d'une équation linéaire d'ordre q et à des quadratures. Mais on peut pousser la réduction plus loin et montrer que les coefficients de la relation entre y', y , obtenue en éliminant y'' entre $F = 0$ et $\frac{P}{P'} = h$, dépendent d'une simple équation de Riccati. Cette relation

$$G[y', y, (x), h] = 0$$

une fois calculée, on en connaît, par une quadrature logarithmique, un facteur intégrant. Mais l'intégrale n'est pas nécessairement de la forme étudiée : pour qu'il en soit ainsi, de nouvelles conditions sont nécessaires qui permettent de calculer algébriquement la relation $G = 0$, équation du premier ordre dont l'intégrale doit correspondre à $\varpi' = 1$; la surface $\varphi = 0$ est bien alors de genre $\varpi = q$, mais admet une transformation birationnelle continue en elle-même.

» En définitive, cherchons à reconnaître si l'intégrale de (1) est une fonction algébrique des constantes telle que la relation $\varphi = 0$ soit du genre ϖ plus grand que 1. On reconnaît s'il en est ainsi algébriquement (et l'intégrale s'obtient elle-même algébriquement) ou l'équation s'intègre par deux quadratures.

» Si $q = 1$, on obtient par une simple quadrature un multiplicateur de (1). Quand l'intégrale de (1) est bien de l'espèce étudiée, on a, dans ce cas, $\varpi = 1$.

» Quand x ne figure pas dans F , on voit aisément que les ϖ multiplicateurs de la forme $\frac{P}{F_{y''}}$ doivent être indépendants de x . Si ϖ est supposé plus grand que 1, l'équation se ramène algébriquement à l'équation classique $G(y', y) = 0$. Quand $\varpi = 1$, comme une intégrale première est de la forme $C = x + f(y, y')$, l'expression $\frac{P}{F_{y''}} (y'' dy - y' dy')$ est une différentielle exacte.

» C'est là un résultat obtenu différemment par M. Picard dans le cas où l'intégrale est uniforme. Sur la théorie qu'a donnée M. Picard des intégrales uniformes, on peut d'ailleurs, même dans le cas où ϖ est nul, calquer une théorie des intégrales à n valeurs.

» Quand F dépend de x , l'hypothèse $\varpi = 0$ échappe complètement à la méthode. Mais, dans tous les cas, on sait reconnaître si l'intégrale de (1) ne prend qu'un nombre donné n de valeurs autour des points critiques mobiles (et dépend algébriquement des constantes) : l'équation se ramène alors, dans l'hypothèse la plus défavorable, aux équations linéaires. C'est ce que je montrerai ultérieurement. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur les équations différentielles linéaires à coefficients rationnels. Note de M. HELGE VON ROCH, présentée par M. Poincaré.

« Il y a, dans la théorie des équations différentielles linéaires, des questions importantes dont on ne connaît pas encore la solution générale. Citons-en, par exemple, les suivantes :

» Quelles sont les conditions pour qu'une équation linéaire et homogène, à coefficients rationnels, admette des intégrales uniformes dans le voisinage d'un point singulier donné ?

» Quelles sont les conditions pour qu'elle admette des intégrales régulières dans le voisinage d'un point singulier donné ?

» En étudiant ces questions à l'aide de déterminants infinis, j'ai été conduit aux résultats que voici.

» Soit

$$(E) \quad P_0 \frac{d^n y}{dx^n} + P_1 \frac{d^{n-1} y}{dx^{n-1}} + \dots + P_n y = 0$$

l'équation considérée; les P sont des polynômes en x de degré quelconque p , n'ayant aucun diviseur commun. Un zéro a quelconque de P_0 est un point singulier pour l'équation (E). Développons les P selon les puissances de $x - a$

$$P_v = \sum_{\mu=1}^p A_{v\mu} (x - a)^\mu \quad (v = 0, 1, \dots, n)$$

et supposons, ce qui est évidemment permis, que le premier coefficient non nul du développement de P_0 soit égal à un .

» Ceci posé, on aura le théorème suivant :

» *On peut toujours, par un nombre fini d'opérations arithmétiques, déterminer $n + 1$ entiers : $\mu, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n$ vérifiant les conditions*

$$\sigma_1 < \sigma_2 < \dots < \sigma_n = \mu,$$

et μ fonctions entières, à coefficients réels, des paramètres $A : G_1(A), G_2(A), \dots, G_\mu(A)$, de telle manière que les relations

$$G_1(A) = 0, \quad G_2(A) = 0, \quad \dots, \quad G_{\sigma_n}(A) = 0$$

expriment les conditions nécessaires et suffisantes pour que l'équation (E) admette s ($s \leq n$) intégrales uniformes dans le voisinage de $x = a$.

» Quant à la seconde question, on peut y répondre ainsi ⁽¹⁾ :

» *Le nombre des intégrales de (E) régulières dans le voisinage de $x = a$ est égal au nombre des racines communes aux équations*

$$f(\rho) = 0, \quad H_1(\rho) = 0, \quad H_2(\rho) = 0, \quad \dots, \quad H_\lambda(\rho) = 0,$$

$f(\rho)$ désignant une fonction entière rationnelle en ρ facile à former ⁽²⁾, de degré au plus égal à n , dont les coefficients sont des polynômes à coefficients entiers par rapport aux A , et les $H(\rho)$ étant des fonctions entières de ρ dont les coefficients sont des fonctions entières, à coefficients réels, des A ; ces fonctions $H(\rho)$ peuvent toujours être déterminées au moyen d'un nombre fini d'opérations arithmétiques.

» Ce théorème peut être remplacé par celui-ci :

» *On peut toujours, par un nombre fini d'opérations arithmétiques, déter-*

(1) Convenons de dire, avec M. Thomé, qu'une intégrale y de (E) est régulière au point a , s'il existe une puissance $(x - a)^p$ telle que $(x - a)^p y$ reste fini pour $x = a$.

(2) L'équation $f(\rho) = 0$ est identique à l'équation déterminante qui, dans les recherches de M. Thomé, joue un rôle principal. Si $f(\rho)$ se réduit à une constante, il n'y a pas d'intégrales régulières; si $f(\rho)$ est de degré n , ce qui correspond au cas canonique envisagé par M. Fuchs, il y en a n .

miner $n + 1$ entiers : $\nu, \tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$ vérifiant les conditions

$$\tau_1 < \tau_2 < \dots < \tau_n = \nu,$$

et ν fonctions entières, à coefficients réels, des paramètres $A : K_1(A), K_2(A), \dots, K_\nu(A)$, de telle manière que les relations

$$K_1(A) = 0, \quad K_2(A) = 0, \quad \dots, \quad K_{\tau_i}(A) = 0$$

expriment les conditions nécessaires et suffisantes pour que l'équation (E) admette $t (t \leq n)$ intégrales régulières dans le voisinage de $x = a$.

» Les théorèmes que je viens d'énoncer subsistent pour le cas où les P sont des fonctions analytiques quelconques, a désignant un point dans le voisinage duquel ces fonctions sont holomorphes. Seulement, dans ce cas général, les fonctions G, H et K auxquelles on sera conduit contiendront une infinité de paramètres A . Ces théorèmes se déduisent facilement à l'aide des résultats obtenus dans un Mémoire antérieur (*Acta mathematica*, t. XVI). Je me propose d'y revenir une autre fois avec plus de détails. »

ÉLECTRICITÉ. — Ondes électriques dans des fils; la dépression de l'onde qui se propage dans des conducteurs; Note de M. BIRKELAND, présentée par M. Poincaré.

« La belle découverte des ondes électriques stationnaires dans des fils m'a donné l'idée d'examiner les mêmes phénomènes en mesurant la longueur des étincelles. Au commencement de 1892, M. Perot a publié une Note à ce sujet; toutefois il y a une différence très caractéristique entre nos résultats (¹).

» La méthode fondée sur la mesure des étincelles a l'avantage de donner une représentation de l'état électrique momentané, et non pas d'une suite de phénomènes, comme c'est le cas des méthodes thermiques et mécaniques. Quant à l'exactitude de la mesure des petites étincelles, elle peut devenir très satisfaisante en utilisant le téléphone comme moyen d'observation.

» Je me bornerai à indiquer la manière de faire fonctionner le téléphone. Pour des

(¹) Mes recherches ont été faites à la fin de 1891 et au commencement de 1892, et les résultats en, ont été communiqués en juillet 1892 au Congrès des physiciens à Copenhague.

détails de la méthode comme pour les expériences préparatoires, voir notre Mémoire, qui vient de paraître dans les *Annales de Wiedemann*.

» L'arrangement des appareils n'est que celui de Hertz avec une modification.

» Soit AA' un excitateur de Hertz ; en face des plaques primaires A et A' se trouvent des plaques collectrices B et B' , d'où partent deux fils rectilignes de cuivre BC et $B'C'$ longs de 30^m .

» A un point M sur BC se trouve un micromètre, dont chaque degré correspond à $2,5$ microns. L'une des boules est en contact glissant avec le fil principal BC , l'autre est en communication avec le sol par un conducteur dans lequel est intercalé un téléphone.

» Pour éviter les effets statiques dans les conducteurs BC et $B'C'$, ces deux fils sont réunis par une mèche trempée dans de l'acide sulfurique en dissolution et placée tout près des plaques collectrices.

» Pour contrôler l'exactitude de l'arrangement, on a à observer qu'aucune étincelle ne jaillit en M , lorsque les boules de l'excitateur sont assez éloignées l'une de l'autre pour que les étincelles puissent s'y produire.

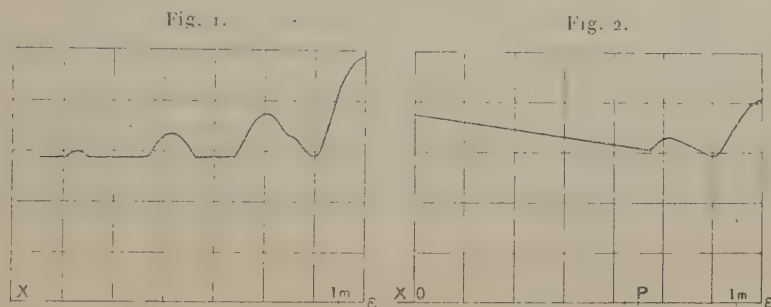
» Si l'on fait fonctionner l'excitateur, on verra toujours des étincelles au point M , à quelque endroit qu'il se trouve sur BC ; si tout est bien en place, le téléphone restera presque muet tant que la distance entre les boules du micromètre est plus grande que la distance explosive maximum; si la distance est plus petite que cette distance maximum, chaque étincelle sera indiquée par des grésillements de la plaque téléphonique; si les boules se touchent, le bruit changera complètement de caractère. On obtiendra alors de la plaque du téléphone deux fois plus de grésillements, correspondant maintenant à l'ouverture aussi bien qu'à la fermeture du courant par l'interrupteur à mercure de la bobine.

» En suivant le procédé de mesure ainsi mentionné, j'ai fait un Tableau où se trouve indiquée la longueur des étincelles en 48 points divers de la ligne BC , distants au maximum de 15^m du point C .

» Dans la *fig. 1*, le résultat moyen de ce Tableau est représenté quand le fil conducteur de cuivre avait 2^{mm} de diamètre. Les abscisses sont comptées en mètres à partir du point C , les ordonnées sont proportionnelles au potentiel correspondant à la distance explosive en chaque endroit.

» Ce qui attire d'abord l'attention, ce sont les *vallées comblées*, c'est-à-dire les parties rectilignes de la courbe, là où l'on s'attendait à trouver les minima. Ce résultat s'explique sans peine, si l'on réfléchit que ce procédé d'observation nous donne le *maximum* du potentiel au point M . Ce potentiel varie d'après une loi assez complexe. L'onde directe atteint le point M à l'instant t , et l'onde réfléchie n'atteint ce même point qu'à l'instant $t + h$. Le maximum du potentiel peut être atteint soit dans l'intervalle t à $t + h$, ce qui correspond à la partie rectiligne de la courbe, soit après l'instant $t + h$, ce qui correspond à la partie sinueuse.

» Le sommet de l'onde stationnaire au point ϵ semble indiquer une perte d'énergie provenant de la réflexion, comme si l'intensité de la suite d'ondes réfléchies n'était que 0,65 de celle des ondes incidentes. La plus grande partie de cette perte semble, d'après des expériences, être due au fil auxiliaire placé en M; c'est-à-dire que ce fil change en quelque sorte les conditions de la suite des ondes, qui passent, même si la distance entre les boules du micromètre est un peu plus grande que la distance explosive correspondant à l'onde directe.



» Si les extrémités des deux fils, ϵ et ϵ' , sont réunies, de sorte qu'on ait un circuit fermé, les expériences montrent que le potentiel au point de jonction est nul; mais, au lieu des autres minima, il y a des parties rectilignes.

» La *fig. 2* représente l'état électrique d'un fil de fer tréfilé épais de 0^{mm}, 2.

» On voit que les ondes stationnaires disparaissent bientôt sous l'enveloppe de l'onde directe, et en même temps comment celle-ci subit une dépression, tout en s'avancant le long du conducteur. Les longueurs d'étincelles aux points O et P sont de 20^μ et 30^μ.

» Puisque les distances explosives, qui sont en rapport avec les résultats graphiquement représentés, se trouvent entre 15^μ et 60^μ, on ne peut pas employer les Tableaux d'étincelles, que l'on possède déjà, pour montrer les rapports entre les potentiels et les distances explosives.

» Prenant pour point de départ l'hypothèse qu'une onde, en parcourant des parties égales du fil, perd toujours la même fraction de son intensité, j'ai complété jusqu'à 6^μ un Tableau de Lord Kelvin qui va déjà à 25^μ. Cette hypothèse se vérifie d'une manière satisfaisante pour des étincelles plus grandes que 25^μ, d'après le Tableau en question.

» Pour me rendre compte de la dépression des ondes dans les différents fils métalliques, j'ai fait des expériences avec six fils, de telle sorte

que le potentiel fût mesuré sur les deux points du fil où se trouvaient le deuxième et le quatrième minimums; la distance entre ces points était 7^m,7.

	Diamètre.	Résistance.	Distances explosives moyennes		Dépression.
			4 ^e minim.	2 ^e minim.	
	mm	Ω	μ	μ	pour 100
Fil de cuivre.....	0,215	4,62	40,1	38,8	1,8
Maillechort { I.....	0,095	239	59,6	44	15,8
	II ⁽¹⁾	0,24	12,1	31,4	5,8
Fil de fer doux.....	0,205	22,9	43,3	21,8	27,5
Fil de fer tréfilé.....	0,205	22,1	54,8	32,3	23,7
Corde de piano.....	0,44	8,05	40,7	27,7	16,9

» Les chiffres du Tableau montrent que l'intensité maximum d'une suite d'ondes dans le fil de fer doux, par exemple, diminue assez vite; après avoir parcouru une distance de 55^m, l'intensité est déjà tombée jusqu'à $\frac{1}{10}$ de la valeur initiale. »

OPTIQUE. — *Sur le minimum perceptible de lumière.*

Note de M. CHARLES HENRY, présentée par M. H. Becquerel.

« Aubert a indiqué comme minimum perceptible de lumière une intensité environ 300 fois moindre que celle de la pleine lune. L'éclairement produit par la pleine lune, dans les meilleures conditions atmosphériques, sur l'écran translucide de mon photomètre, a été trouvé de 0^{bgm},272; en admettant que la quantité de lumière transmise par cet écran n'est que les 0,03 de la lumière incidente, il en résulte, pour l'intensité perçue, environ la valeur 0^{bg},008 qui, divisée par 300, donne 0^{bg},0000267.

» Ce nombre est trop grand. Appliquées à la détermination du minimum perceptible, les méthodes photométriques usuelles ne peuvent conduire qu'à des résultats fautifs. Les quantités de lumière transmises à travers des verres absorbants décroissent, suivant une loi inconnue, avec l'intensité de la lumière. Dans les étalonnages successifs de sources de plus en plus faibles au moyen des photomètres fondés sur la loi du carré des distances, l'erreur se multiplie avec le nombre des opérations. Dans les mesures fondées sur la diaphragmation des objectifs, on commet une erreur rela-

(¹) Le fil m'a été fourni comme *maillechort secondaire*; il ne contenait pas de nickel et était un alliage quelconque, non magnétique.

tive considérable sur la quantité très petite qu'on mesure avec une graduation nécessairement resserrée.

» J'ai appliqué à la mesure de mon minimum perceptible de lumière la loi de déperdition lumineuse du sulfure de zinc et spécialement la formule asymptotique

$$i^{0,5}(t - 18,5) = 1777,8,$$

qui reproduit fidèlement les observations aux temps les plus longs et à laquelle M. Henri Becquerel a donné un fondement théorique en montrant que l'amplitude du mouvement d'une molécule vibrante, avec amortissement proportionnel au carré de la vitesse, est l'inverse d'une fonction linéaire du temps; or l'intensité lumineuse ou la force vive des molécules d'éther, lorsque la différence entre deux oscillations consécutives est très petite, comme il arrive au bout de temps très longs, peut être confondue avec le carré de l'amplitude; on retrouve ainsi l'expression $i^{0,5}(t + c) = K$.

» J'ai noté le temps (quatre heures) au bout duquel mon œil, après un séjour d'une heure dans l'obscurité, pouvait à peine distinguer l'intensité du sulfure de la lumière propre de la rétine. J'avais eu soin, pour diminuer l'attente, d'interposer entre l'écran phosphorescent de mon photoptomètre et le ruban de magnésium quatre verres dépolis. Je pouvais m'assurer, en enlevant un verre, que la tache lumineuse perçue n'était pas une illusion. En désignant par $\frac{i}{d^2}$ l'éclairement de l'écran translucide équivalent à l'éclat du sulfure calculé par la formule asymptotique; en appelant α le coefficient moyen d'absorption des quatre verres pour des intensités très fortes du magnésium incandescent ($\alpha = 0,878$); β le coefficient moyen d'absorption des quatre verres pour des intensités très faibles, comparables à celle du sulfure ($\beta = 0,71$); λ le coefficient d'absorption de l'écran translucide du photomètre ($\lambda = 0,0324$), on a le minimum perceptible p par la relation

$$p = \frac{i\alpha\beta\lambda}{d^2} = 29.10^{-9} \text{ bougies (29 milliardièmes de bougie).}$$

» Ce nombre n'est que le quintuple environ de 6.10^{-9} qu'Edmond Becquerel a indiqué, mais avec une réserve bien naturelle, l'ayant obtenu par extrapolation à trente heures de la formule

$$i^{0,806}(t + 2,83) = 2,83,$$

vérifiée pendant 4780" pour le sulfure de strontium. Des yeux entraînés à cet exercice fatigant pourraient certainement atteindre ce nombre et même des nombres un peu inférieurs.

» Pour avoir des nombres le plus petits possible, il est indispensable de conserver l'œil le plus longtemps possible dans l'obscurité. En calculant les expériences que M. A. Charpentier a faites sur les variations du minimum perceptible suivant la durée t du séjour de l'œil dans l'obscurité, j'ai trouvé qu'elles sont passablement bien représentées, de 3' à 11', par la formule $t^2 p = K$. »

PHOTOMÉTRIE. — *Sur le sulfure de zinc phosphorescent, considéré comme étalon photométrique.* Note de M. CHARLES HENRY, présentée par M. H. Becquerel.

« Un étalon photométrique doit émettre, dans des conditions déterminées et faciles à réaliser, toujours la même quantité de lumière.

» Je me suis assuré que la loi de déperdition lumineuse du sulfure de zinc est la même pour deux échantillons inégalement phosphorescents, préparés par des mains différentes dans des locaux différents et à plusieurs mois de distance, c'est-à-dire que cette loi est toujours exprimée par une équation de la forme $i^m(c + t) = K$, en particulier par la formule

$$i^{0,598}(t + 28,35) = K \text{ (}^1\text{)}.$$

On sait, par les travaux d'Edmond Becquerel, que les valeurs de m et de c varient, pour les sulfures alcalino-terreux, d'un échantillon à l'autre.

» J'ai indiqué (*Comptes rendus*, 14 novembre) que la loi de déperdition lumineuse du sulfure de zinc pour des épaisseurs très faibles de la couche, inaccessibles à la mesure (les épaisseurs imprimées sur du papier par une planche gravée à l'aquarelle), est, dans les limites d'épaisseur des couches en question,

$$i^{0,5}(t + 23) = K.$$

» Recherchant l'influence de variations d'épaisseurs notables, j'ai constaté que la loi de déperdition est la même pour des épaisseurs variant du

(¹) Ces constantes sont un peu plus approchées que celles indiquées dans ma Communication du 10 octobre.

simple au double (de $0^{\text{mm}},45$ à $0^{\text{mm}},9$), c'est-à-dire qu'elle est toujours $i^{0,598}(t + 28,35) = K$.

» J'ai cherché la relation qui relie l'éclat maximum de l'écran de mon photomètre et la distance à laquelle brûle un ruban de magnésium de $0^{\text{m}},15$ de long, de $0^{\text{m}},0025$ de large, de $0^{\text{m}},0001$ d'épaisseur, et j'ai constaté que, pour des distances inférieures à $0^{\text{m}},28$, cet éclat est sensiblement indépendant de la distance. Cherchant à préciser la relation entre les quantités de lumière reçues q (inverses du carré des rapports des distances à la distance maxima déterminant l'éclat maximum du sulfure) et les valeurs relatives des éclats du sulfure i_q par rapport à l'éclat maximum i_0 , j'ai trouvé que l'équation

$$\frac{i_q}{i_0} = 1 - e^{-\frac{q^{0,803}}{10,1}}$$

rend très bien compte des observations ($e = 2,71818$).

» J'ai constaté que l'éclat maximum, pour l'épaisseur de couche de l'écran de mon photomètre ($0^{\text{mm}},9$) et à des distances inférieures à $0^{\text{m}},28$, est indépendant de la longueur du ruban brûlé, la longueur étant supérieure à $0^{\text{m}},15$.

» En résumé, dans des limites assez étendues et conséquemment dans des conditions faciles à réaliser, qui correspondent à la saturation lumineuse, la quantité de lumière émise par le sulfure de zinc phosphorescent à un instant donné est indépendante de la distance du magnésium, indépendante du temps d'illumination, indépendante de l'épaisseur de la couche du sulfure; en un mot, le sulfure de zinc phosphorescent présente au plus haut degré les caractères que l'on exige d'un étalon photométrique secondaire. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un platonitrite acide de potassium* ⁽¹⁾.

Note de M. M. VÈZES, présentée par M. Troost.

« I. Une dissolution de platonitrite de potassium, légèrement acidulée par un acide quelconque, donne lieu, à partir d'un certain degré de concentration, au dépôt sur les parois du vase d'une croûte rouge foncé, cristallisée en très fines aiguilles, très peu soluble dans l'eau froide, mais très soluble dans l'eau chaude qu'elle colore en jaune. Cette matière se produit également d'une façon constante quand on concentre des solutions

(1) Travail fait au laboratoire de Chimie de l'École Normale supérieure.

acides des dérivés chlorés, bromés ou iodés du platonitrite, pourvu que ces dérivés renferment au moins deux atomes d'azote par atome de platine.

» Pour préparer cette matière en quantité notable, j'ai traité une solution concentrée et chaude de platonitrite par une quantité équivalente d'acide sulfurique titré, de manière que le mélange correspondit à la formule $\text{Pt}(\text{AzO}^2)^4\text{K}^2 + \text{SO}^4\text{H}^2$. La liqueur verte obtenue, fortement concentrée sous l'action de la chaleur, a fourni un dégagement assez notable de vapeurs nitreuses, et s'est prise par refroidissement en une masse rouge foncé, formée de très fines aiguilles anisotropes mélangées à quelques petits cristaux incolores de sulfate de potassium. Cette matière, essorée à la trompe et lavée à l'eau froide, a été purifiée par plusieurs cristallisations dans l'eau chaude.

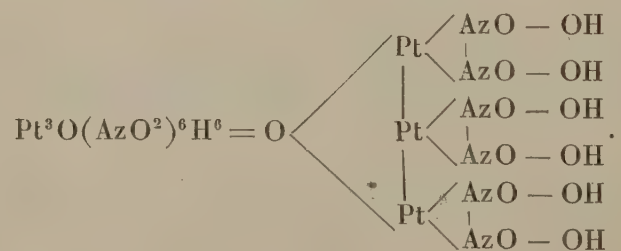
» II. On obtient de la sorte un sel rouge, agissant sur la lumière polarisée. Desséché à froid par compression sur du papier à filters, il contient de l'eau d'hydratation qu'il perd par efflorescence, lentement à froid dans l'air sec, rapidement à 100° . Sous l'action de la chaleur, il se décompose avec effervescence, en dégageant des vapeurs nitreuses et de la vapeur d'eau, et laissant un résidu métallique.

» Ce résidu, repris par l'eau chaude, donne du platine et une liqueur qui réduit le permanganate de potassium et ne précipite pas par les sels de baryum; elle contient donc uniquement de l'azotite de potassium. Il en résulte que le sel rouge qui lui a donné naissance est un composé de platine, de potassium, d'azote, d'hydrogène et d'oxygène.

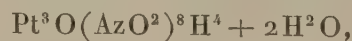
» L'analyse de ce sel conduit en effet à la formule



» D'après cette formule, le sel rouge est le sel acide bipotassique d'un acide hexabasique inconnu dont la formule serait

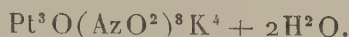


» Il convient de le rapprocher de deux composés analogues décrits par Nilson ⁽¹⁾, l'acide triplatooctonitrosylique



(¹) NILSON, *Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft*, t. X, p. 934.

et le triplatooctonitrite de potassium



» Par analogie avec ces corps, je le désignerai par le nom de *triplato hexanitrite acide de potassium*.

» III. Il m'a paru nécessaire de vérifier la formule ainsi admise, surtout en ce qui concerne l'hydrogène; le poids moléculaire de ce sel est, en effet, tellement fort, que quelques atomes d'hydrogène en plus ou en moins modifieraient à peine les proportions centésimales des éléments; et la proportion trouvée pour l'hydrogène lui-même concorderait aussi bien, sinon mieux, avec la formule $\text{Pt}^3\text{O}(\text{AzO}^2)^6\text{K}^2\text{H}^5$ qu'avec la formule $\text{Pt}^3\text{O}(\text{AzO}^2)^6\text{K}^2\text{H}^4$. J'ai donc cherché à vérifier indirectement le dosage de l'hydrogène, en mesurant l'acidité de la matière, c'est-à-dire la quantité de potasse nécessaire pour rendre sa solution neutre, par suite d'une substitution complète du potassium à l'hydrogène.

» Les résultats obtenus ont varié avec la matière colorante employée comme indicateur. Avec le tournesol, la neutralité a été obtenue après addition de 1 molécule de potasse à 1 molécule de matière. Si l'on admettait que la neutralité au tournesol correspondît à la substitution complète du potassium à l'hydrogène, cette expérience conduirait à la formule $\text{Pt}^3\text{O}(\text{AzO}^2)^6\text{K}^2\text{H}$.

» Au contraire, si l'on fait usage de la phtaléine, on constate que la neutralité n'est obtenue qu'après addition de 4 molécules de potasse à 1 molécule de matière. Si l'on admet que la neutralité à la phtaléine correspond à la substitution complète du potassium à l'hydrogène, ce résultat justifie la formule adoptée. La réaction s'exprime en effet par l'équation



» L'emploi des indicateurs colorés pouvant laisser un certain doute, j'ai fait usage d'une méthode physique pour déterminer avec certitude la quantité de potasse nécessaire pour saturer l'acidité de la matière. La méthode calorimétrique n'était pas applicable : la matière est en effet trop peu soluble à froid (une solution à $\frac{1}{100}$ de molécule par litre est saturée vers 16°) pour que sa combinaison avec la potasse puisse dégager une quantité de chaleur appréciable. En revanche, la méthode électromé-

trique m'a paru particulièrement propre à résoudre le problème proposé ⁽¹⁾. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la décomposition du chloroforme en présence de l'iode.* Note de M. A. BESSON, présentée par M. Troost.

« La décomposition du chloroforme sous l'action de la chaleur semble n'avoir été étudiée jusqu'ici qu'au rouge vif, température à laquelle une grande quantité de charbon est mise en liberté, en même temps qu'il se forme de l'hexachlorure de benzine C^6Cl^6 ; de fait, la décomposition est très faible si l'on opère à une température où il n'y a pas de charbon mis en liberté, même en faisant passer les vapeurs sur de la pierre ponce platinée en vue de favoriser la décomposition.

» L'iode facilite la décomposition du chloroforme; on s'en assure en chauffant pendant une trentaine d'heures, à 250° - 275° , des tubes scellés renfermant les uns du chloroforme pur, les autres celui-ci additionné d'iode. On constate que, tandis que les premiers n'ont pas changé d'aspect, les derniers sont tapissés de charbon et laissent dégager, quand on les ouvre, un peu d'acide chlorhydrique mêlé d'un gaz chlorocarboné.

» Pour réaliser la décomposition sur une plus grande quantité de matière, on dirige un courant de vapeurs de chloroforme, préalablement additionné de 1 pour 100 d'iode, à travers un tube de verre rempli de pierre ponce poreuse ou de ponce platinée; ce tube est placé sur une grille à analyse et chauffé au rouge naissant; on règle d'ailleurs cette température de façon à éviter la mise en liberté de charbon. Il se dégage de l'acide chlorhydrique et le liquide recueilli, formé en majeure partie de chloroforme non décomposé, est cohobé et redistillé sur la ponce jusqu'à ce que la température d'ébullition montre que la majeure partie du chloroforme a distillé; on cohobe de nouveau et l'on répète la même opération cinq ou six fois.

» Le produit brut obtenu est débarrassé de l'iode, qui se retrouve presque en totalité, au moyen d'une dissolution alcaline, puis débarrassé par distillation du chloroforme non décomposé (environ 15 pour 100). Il renferme alors, outre les produits qui seront énumérés tout à l'heure, de petites quantités de composés iodés que je n'ai pu isoler à cause de leur faible proportion dans un mélange très complexe et de leur instabilité qui fait qu'ils se détruisent à la distillation avec mise en liberté d'iode;

(1) J'exposerai ultérieurement, avec plus de détails, les résultats auxquels m'a conduit l'application de cette méthode aux mélanges du sel étudié et de potasse, résultats qui confirment d'ailleurs ceux qu'a fournis l'emploi de la phtaléine, de sorte qu'il ne reste plus aucun doute sur la formule du triplatohexanitrite acide de potassium.

leur présence est rendue indubitable par la forte coloration que prend le liquide pendant le fractionnement, alors qu'il était préalablement incolore. C'est à la formation et destruction de ces composés iodés qu'il faut attribuer l'action de présence que semble exercer l'iode dans cette décomposition.

» Pour séparer les autres produits, on recueille ce qui distille jusqu'à 130°, et le liquide ainsi obtenu est fractionné à part et donne du tétrachlorure de carbone CCl_4 (ébullition + 80°) et du dichlorure de carbone C^2Cl^4 (ébullition + 122°). Le reste se prend en masse; on filtre à la trompe, la partie solide est formée de sesquichlorure de carbone C^3Cl^6 et d'hexachlorure de benzine C^6Cl^6 qu'on sépare par une distillation. Le liquide séparé à la trompe est fractionné à son tour et renferme, outre une petite quantité de sesquichlorure C^3Cl^6 et de l'hexachlorure C^6Cl^6 qui sont dissous, un peu d'un liquide distillant à + 160° qui est le corps C^2HCl^5 qui est connu, puis un liquide distillant de 200° à 210° entraînant avec lui du sesquichlorure qui distille à + 185° et dont il est impossible de le débarrasser par fractionnements. On y parvient cependant en maintenant ce liquide pendant plusieurs jours à 100° dans un ballon à long col en relation avec une trompe qui y fait le vide.

» Le sesquichlorure, plus volatil que le liquide, se sublime puis s'élimine lentement. Le liquide, ainsi purifié, distille à + 210° et présente à l'analyse la composition C^4Cl^6 .

» C'est un liquide incolore se décomposant très légèrement à la distillation en se colorant en jaune; odeur aromatique peu agréable, ne se solidifie pas à - 35°. Sa densité de vapeur, prise à l'aide de l'appareil Meyer à 310° dans la vapeur de diphénylamine, est 8,35 : théorie 9,03.

» La théorie permet de prévoir l'existence de deux composés de formule C^4Cl^6 et deux corps de cette composition ont déjà été décrits, et leurs propriétés bien différentes de celles du corps que je viens de décrire.

» *En résumé*, la décomposition au rouge naissant du chloroforme en présence de 1 pour 100 d'iode donne comme produits principaux, dont les poids, rapportés au poids du produit brut de la réaction débarrassé du chloroforme non décomposé, sont : C^2Cl^4 35 pour 100 (soit 20 pour 100 du chloroforme employé), C^3Cl^6 20 pour 100, et, comme produits accessoires : CCl_4 15 pour 100, C^6Cl^6 10 pour 100, C^4Cl^6 8 pour 100, le reste formé de produits non séparés comprenant de petites quantités de composés iodés et un peu de C^2HCl^5 . Ces rendements sont un peu variables et dépendent de la température à laquelle on opère. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques éthers de l'homopyrocatechine* ⁽¹⁾.

Note de M. H. COUSIN, présentée par M. Moissan.

« ÉTHERS MÉTHYLIQUES. — L'homopyrocatechine forme deux éthers méthyliques :

» 1° L'éther monométhylque ou créosol connu depuis longtemps et qui existe dans la créosote de goudron de hêtre; 2° l'éther diméthylque retiré aussi de la créosote. J'ai préparé ces corps en partant de l'homopyrocatechine cristallisée afin de comparer leurs propriétés à celles des corps retirés de la créosote.

» Quand on chauffe l'homopyrocatechine avec de la potasse en solution dans l'alcool méthylique et de l'iodure de méthyle, les deux éthers se forment en même temps : l'éther diméthylque se forme en proportion d'autant plus grande, que l'on fait réagir plus d'iodure de méthyle. Le mélange d'homopyrocatechine de potasse et d'iodure de méthyle, en différentes proportions, comme il vient d'être dit, est chauffé deux heures au bain-marie dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux : l'excès d'iodure de méthyle et d'alcool méthylique est chassé par distillation et le produit de la réaction traité par l'eau qui sépare un liquide huileux mélange des deux éthers; ces deux corps sont séparés de la façon suivante : un mélange de 1^{vol} de liquide, 1^{vol} de lessive de soude concentrée et 2^{vol} d'eau est agité fortement avec 2^{vol} d'éther : l'éther monométhylque est soluble dans la soude, l'éther s'empare de l'éther diméthylque; la solution alcaline est traitée par un acide étendu ce qui met en liberté le créosol : la couche étherée évaporée laisse comme résidu l'éther diméthylque.

» *Éther monométhylque* : $\text{C}^{\text{(1)}}\text{H}^{\text{(2)}}-\text{CH}^{\text{(3)}}-\text{OCH}^{\text{(4)}}-\text{OH}$. — Le liquide desséché dans le vide distille presque complètement entre 217° et 220° : c'est un liquide incolore à odeur forte de créosote; sa densité à 0° est 1,1106 : j'ai comparé la densité de ce corps à celle du créosol retiré de la créosote : j'ai trouvé $D^0 = 1,0971$; Hlasivetz donne 1,0894 pour la densité du créosol à 13°, point d'ébullition 218°-219°; peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, les lessives alcalines; se solidifie par la potasse alcoolique concentrée comme le créosol de la créosote ⁽²⁾.

» *Éther diméthylque* : $\text{C}^{\text{(1)}}\text{H}^{\text{(2)}}-\text{CH}^{\text{(3)}}-\text{OCH}^{\text{(4)}}\text{OCH}^{\text{(5)}}$. — Le résidu de l'évaporation de la couche étherée desséché dans le vide distille entre 215°-218°; c'est un liquide incolore à odeur de créosote, très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther,

(1) Ce travail a été fait au laboratoire de M. le professeur Jungfleisch à l'École de Pharmacie.

(2) *Analyses* : carbone 69,85, 69,82, 69,35; hydrogène 7,10, 7,11, 7,19; *théorie* : C = 69,56; H = 7,24.

insoluble dans les alcalis; point d'ébullition 216° - 217° . Mendelsohn a donné 218° ; sa densité à 0° est 1,0668. J'ai trouvé pour la densité de l'éther diméthylque préparé avec du créosol de la créosote $D^0 = 1,0589$; sa solution dans l'eau ne se colore pas en vert par le perchlorure de fer ⁽¹⁾.

» **Éthers éthyliques.** — Les éthers éthyliques se forment quand on chauffe l'homopyrocatechine avec de la potasse alcoolique étendue et de l'iodure d'éthyle. Je les ai préparés comme les éthers méthyliques, mais ces corps s'altérant par des distillations faites à la pression ordinaire, j'ai dû les rectifier dans le vide. Sous la pression de $0^m,07$ de mercure, la partie correspondant à l'éther monoéthylique a distillé entre 121° et 124° : la partie correspondant à l'éther diéthylique entre 123° et 125° .

» *Éther monoéthylique* $C^6H^3-CH^3-OC^2H^5-OH$. — Liquide incolore à odeur aromatique analogue à celle du créosol : bouillant vers 226° - 227° à la pression ordinaire et se décomposant en partie à cette température : densité à 0° , 1,0928, très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, les lessives alcalines concentrées; ne se solidifie pas par la potasse alcoolique; la solution aqueuse traitée par le perchlorure de fer prend une coloration verte passant rapidement au brun ⁽²⁾.

» *Éther diéthylique* $C^6H^3-CH^3-OC^2H^5-OC^2H^5$. — Liquide incolore à odeur de créosote; point d'ébullition, 228° et subit, à cette température, une décomposition partielle; densité à 0° , 1,0303; très peu soluble dans l'eau, et la solution ne se colore pas par le perchlorure de fer; soluble dans l'alcool, l'éther; insoluble dans les alcalis ⁽³⁾.

» *Éther méthyléthylique* $C^6H^5-CH^3-OCH^3-OC^2H^5$. — J'ai préparé ce corps déjà obtenu par Hlasiwetz en traitant l'éther monométhylé par l'iodure d'éthyle en présence de potasse.

» Point d'ébullition, 223° - 224° ; densité à 0° , 1,032 ⁽⁴⁾.

» *Éther diacétique* $C^6H^3-CH^3-OCOCH^3-OCOCH^3$. — Je chauffe deux heures, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux : homopyrocatechine, 1 molécule; anhydride acétique, 2 molécules; le produit de la réaction est agité plusieurs fois avec de l'eau qui enlève l'homopyrocatechine et l'anhydride qui n'ont pas réagi.

» La partie insoluble dans l'eau est recueillie et desséchée; on purifie le liquide

⁽¹⁾ Analyses : carbone 70,93 — 71,06; hydrogène 7,89 = 7,84; théorie : C = 71,05, H = 7,88.

⁽²⁾ Analyses : carbone, 70,80, 70,80; hydrogène, 7,70, 7,86; théorie : C = 71,05, H = 7,88.

⁽³⁾ Analyses : carbone, 73,57, 73,06; hydrogène, 9,11, 8,80; théorie : C = 73,33, H = 8,88.

⁽⁴⁾ Analyses : carbone, 72,17; hydrogène, 8,61; théorie : C = 72,28, H = 8,43.

épais ainsi obtenu par distillation dans le vide; sous la pression de 7^{cm} de mercure, il distille presque sans résidu entre 160° et 161°.

» C'est un liquide visqueux, se colorant en jaune à la lumière; sous la pression normale, il bout vers 263°-264° en se décomposant en partie; très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, les alcalis le décomposent même en solution aqueuse étendue; la potasse alcoolique le détruit immédiatement avec formation d'acétate d'éthyle; sa solution aqueuse ne se colore pas en vert par le perchlorure de fer (1).

» Ces recherches sont poursuivies. »

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur la détermination du phosphore dans les fers et les aciers.* Note de M. **ADOLPHE CARNOT**, présentée par M. Daubrée.

« On sait que les aciers et les fers de bonne qualité ne peuvent renfermer qu'une très petite proportion de phosphore et que quelques dix-millièmes de cet élément suffisent à modifier beaucoup les propriétés du métal. Aussi attache-t-on la plus grande importance à une détermination exacte de la teneur en phosphore.

» De nombreuses méthodes ont été proposées et donnent, dans les différents laboratoires, des résultats souvent peu concordants. La méthode que je viens d'étudier, fondée comme la plupart des autres sur l'emploi du molybdate d'ammoniaque, fournit, avec moins de peine, des résultats plus réguliers et plus sûrs.

» Elle en diffère : 1° par le mode de séparation (et de dosage) du silicium, qui se fait au moyen de l'acide sulfurique; 2° par le procédé de destruction des composés du carbone, où l'on se sert de l'acide chromique; 3° par la nature du composé final; ce composé n'est plus le pyrophosphate de magnésie, contenant 27,928 pour 100 de phosphore, mais le phosphomolybdate d'ammoniaque desséché, qui, obtenu par une seconde précipitation, dans des conditions toujours identiques, présente une composition constante. Il ne renferme que 1,628 pour 100 de phosphore, c'est-à-dire 17 fois moins que le pyrophosphate. De là une précision beaucoup plus grande dans le dosage.

» On opère sur une prise d'essai de 5^{gr} pour les fers, les aciers et les fontes pures (il suffirait de 1^{gr} ou même 0^{gr},500 pour les fontes phosphoreuses).

(1) *Analyses* : carbone, 63,47, 63,38; hydrogène, 6,9, 6,24; *théorie* : C = 63,46, H = 5,76.

» Le métal est attaqué par 40^{cc} d'acide nitrique pur dans une capsule de porcelaine assez grande qu'on recouvre aussitôt d'un entonnoir renversé, afin d'éviter les projections de gouttelettes liquides. Quand l'effervescence s'arrête, on chauffe doucement pour compléter l'attaque et on lave l'entonnoir avec un peu d'eau, qu'on reçoit dans la capsule. On y verse, tout en agitant le liquide avec une baguette de verre, 10^{cc} d'acide sulfurique concentré (2^{cc} par gramme de métal). Il se produit un magma volumineux, qui se redissout par l'agitation et la chaleur. On évapore doucement, soit sur un petit brûleur à couronne, en remuant constamment pendant un quart d'heure, soit en laissant au bain de sable pendant un temps plus long; la masse devient bientôt pâteuse, puis se dessèche et se réduit en grumeaux faciles à écraser avec la baguette.

» On porte à l'étuve et on maintient à une température de 120° à 125° pendant deux heures, de manière à chasser entièrement l'acide azotique et à rendre la silice bien insoluble dans toute la masse. On redissout ensuite par 50^{cc} environ d'eau bouillante et on lave avec une égale quantité d'eau sur un filtre, en recevant le liquide dans une fiole d'un litre.

» La silice reste sur le filtre; elle est habituellement colorée en noir ou en gris par le graphite et peut être mêlée de peroxyde de manganèse. On dissout ce dernier au-dessus d'une autre fiole par un peu d'acide chlorhydrique concentré et on lave à l'eau chaude. On calcine pour brûler le graphite et l'on pèse la silice, qui est devenue blanche. Ce poids, multiplié par le coefficient 0,4667, fournit un dosage exact du *silicium*, comme dans la méthode de Drown et Shimer.

» Le liquide filtré contient des composés organiques provenant de la transformation du carbure de fer sous l'action des acides et qui pourraient gêner la précipitation de l'acide phosphorique. Pour brûler la matière organique, on ajoute environ 1^{er} d'acide chromique et l'on chauffe pendant une demi-heure à la température d'ébullition. Cette opération a, de plus, l'avantage de ramener sûrement à l'état d'acide orthophosphorique le peu d'acide pyrophosphorique qui aurait pu se former pendant l'évaporation à sec.

» On verse ensuite dans la liqueur 60^{cc} à 80^{cc} de la solution molybdique à 5 pour 100, préparée comme de coutume, et on maintient à 100° pendant deux ou trois heures, temps nécessaire pour que la précipitation soit bien complète. On laisse reposer et refroidir, puis on décante le liquide sur un filtre et on lave le dépôt dans la fiole avec de l'eau tiède additionnée d'un vingtième de son volume de la solution molybdique, jusqu'à ce que le liquide de lavage ne se colore plus que très faiblement en rose par le sulfocyanure d'ammonium, c'est-à-dire ne contienne plus que des traces négligeables de fer.

» On dissout alors le précipité dans la fiole par 30^{cc} d'ammoniaque, étendue de son volume d'eau chaude et, plaçant sur un petit matras de 150^{cc} l'entonnoir avec le filtre, sur lequel on avait décanté la liqueur acide, on y fait passer la solution ammoniacale. On lave la fiole et le filtre avec 50^{cc} d'eau bouillante, un peu ammoniacale, en s'aidant de la trompe.

» Le filtre a pu retenir de petites quantités d'hydrate et de phosphate ferrique, on les redissout par quelques gouttes d'acide nitrique étendu et chaud, que l'on ajoutera plus tard à la liqueur acide.

» La solution ammoniacale, filtrée et refroidie, est peu à peu neutralisée par l'acide azotique, sans que la température s'élève au-dessus de 40°; lorsqu'il commence à se

former un précipité jaune que l'agitation ne redissout pas, on ajoute, en surplus, 3^{cc} d'acide nitrique pur et la petite quantité d'acide dilué, qui a servi à laver le filtre.

» On abandonne deux heures à la température de 40° environ pour la précipitation du phosphomolybdate d'ammoniaque. Le liquide est alors décanté sur un filtre taré et remplacé par de l'eau acidulée par 1 pour 100 d'acide azotique. Après deux ou trois lavages, on fait passer le précipité sur le filtre, on le lave à la trompe avec un peu d'eau distillée, on le sèche à l'étuve à 100° et on le pèse dans un petit flacon spécial à large ouverture, où le filtre, bien que devenu un peu cassant, puisse entrer sans se briser.

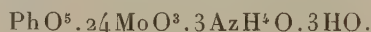
» Par cette seconde précipitation de phosphomolybdate d'ammoniaque, dans des conditions de température et d'acidité bien définies, on obtient un produit de composition constante, exempt de fer et sans excès d'acide molybdique, ce qu'on ne pourrait avoir régulièrement par la première précipitation, faite à température plus élevée, en présence d'un assez grand excès de liqueur molybdique et d'une grande quantité de sels de fer.

» Le poids du phosphore contenu s'obtient en multipliant le poids du précipité desséché par le coefficient 0,01628.

» Comme on a attribué au phosphomolybdate d'ammoniaque plusieurs compositions différentes, il m'a paru nécessaire d'en faire l'objet d'un examen spécial.

» L'analyse a été faite en dissolvant par l'ammoniaque et précipitant successivement l'acide phosphorique par la mixture magnésienne et le molybdène par l'hydrogène sulfuré et l'acide chlorhydrique, puis pesant $\text{PhO}^5.2\text{MgO}$ et MoS^2 après calcination modérée dans l'hydrogène; l'ammoniaque a été dosée volumétriquement après distillation avec une lessive de potasse; l'eau a été conclue par différence.

» Les résultats conduisent presque exactement à la formule



	Trouvé.	Calculé.
Acide molybdique	90,720	90,756
Acide phosphorique	3,688	3,729 (d'où $\text{Ph} = 1,628$)
Ammoniaque	4,160	4,097
Eau	1,432	1,418
	<hr/> 100,000	<hr/> 100,000

ÉCONOMIE RURALE. — *Les pertes d'azote dans les fumiers.*

Note de MM. A. MUNTZ et A.-CH. GIRARD, présentée par M. Dehérain.

« Nous avons montré, dans une précédente Communication (1), qu'avant d'être mis en tas le fumier a déjà subi de grandes pertes d'azote,

(1) *Comptes rendus*, t. CXV, p. 1318.

pendant son séjour sous les pieds des animaux. On sait qu'on peut, dans une certaine mesure, préserver le tas de fumier des déperditions d'ammoniaque, en l'établissant sur un sol étanche, en le mettant à couvert, en le tassant et en l'arrosant fréquemment, conditions réalisables dans les exploitations agricoles.

» Mais pour l'atténuation des pertes à l'étable, mises en relief dans nos recherches, l'agriculteur ne dispose pas de moyens d'une application aussi facile. L'enlèvement fréquent du fumier n'est qu'un palliatif. La nature des litières ou l'adjonction de substances pouvant retenir l'ammoniaque dans une combinaison chimique doivent être examinées à ce point de vue.

» La paille, que l'agriculteur trouve à sa disposition comme résidu des récoltes, est la litière la plus usitée. Parfois on lui substitue la tourbe, surtout la tourbe mousseuse de Hollande, qui existe abondamment sur le marché; parfois aussi on emploie la terre sèche qui, sous les pieds des animaux, se mélange aux matières excrémentielles, formant un terreau qu'on utilise en guise de fumier. Nous avons comparé entre elles ces diverses litières, au point de vue spécial de leur aptitude à retenir l'ammoniaque produite à l'étable.

» La comparaison de la tourbe et de la paille a été faite dans des écuries comprenant chacune seize chevaux, recevant la même ration et faisant le même service au-dehors :

Litière de paille : Azote perdu (1).....	63,6 p. 100 de l'azote consommé
» de tourbe »	48,3 »

» La tourbe, riche en matières humiques, a donc mieux retenu l'ammoniaque que la paille; ces mesures directes confirment les observations antérieures (2).

» La comparaison de la paille avec une terre légère, préalablement desséchée à l'air, a été faite dans des bergeries comprenant chacune vingt-cinq moutons, nourris d'une manière identique :

Litière de paille : Azote perdu.....	50,2 p. 100 de l'azote consommé
» de terre »	25,7 »

» La terre a donc donné de bons résultats, ce qui s'explique par ses propriétés absorbantes pour l'ammoniaque et par la nitrification rapide de cette base, qui est ainsi soustraite à la volatilisation.

(1) En y comprenant la perte de l'azote des déjections laissées au dehors.

(2) ARNOLD, *Jahresber. d. Kön. Thierarz. Schule.* Hanover, 1879-1880; n° 13; MUNTZ et LAVALARD, *Bull. de la Soc. nat. d'Agric. de France*, t. XLIII, p. 559.

» Les essais faits avec différentes terres nous ont montré que l'ammoniaque est absorbée en quantité d'autant plus forte que la terre est plus chargée d'humus, comme le sont les terres de bois ou de bruyère. Mais la terre doit être employée en grande quantité, ce qui augmente le charrois.

» Quant aux substances qui ont été indiquées pour retenir l'ammoniaque en combinaison chimique, elles sont diverses : le sulfate de fer, le plâtre, le superphosphate de chaux, les plâtres phosphatés, les sels de magnésie (kaïnite) ont été particulièrement préconisés. C'est toujours par leur acide, à l'état libre ou combiné, qu'elles agissent pour fixer l'ammoniaque. Les mêmes considérations doivent donc nous guider pour leur étude.

» Des essais faits avec des doses limitées de sulfate de fer et de plâtre ne nous ont pas donné de résultats, comme le montrent les chiffres suivants obtenus dans une bergerie :

Litière de paille, seule, azote perdu.....	46	pour 100 de l'azote consommé
» avec sulfate de fer, azote perdu .	48	» »
» avec plâtre, azote perdu.....	46	» »

» A quoi a pu tenir cette inefficacité complète? Nous en avons trouvé la cause dans la composition même du fumier. Si les produits employés avaient rencontré seulement du carbonate d'ammoniaque, une fixation de cette base aurait eu lieu. Mais les promoteurs de l'emploi de ces substances ne paraissent pas s'être rendu compte de la forte proportion de bases fixes que contiennent les déjections animales.

» On sait que les urines des herbivores renferment du bicarbonate de potasse; nous avons, en outre, trouvé dans les déjections solides des carbonates de chaux et de magnésie.

» En déterminant dans différents fumiers l'alcalinité attribuable aux bases fixes, alcalines et alcalino-terreuses, nous avons trouvé les résultats suivants :

Fumier de chevaux.	1,352	gr d'ac. sulfurique (SO ³) saturé par kilogr. de fumier
» de vaches et bœufs. .	3,646	» »
» de moutons.....	4,290	» »
» de porcs	2,022	» »

» On voit que ces quantités sont importantes; elles expliquent pourquoi les agents chimiques restent sans résultat, quand ils sont donnés à dose peu élevée. En effet, les bases fixes réagissent d'abord et immobilisent les acides en les saturant. Ces agents ne peuvent donc plus retenir

la base volatile, qui se dégage alors comme en leur absence. Pour en obtenir une action utile, il faut donc en donner d'abord en pure perte une quantité assez élevée pour neutraliser les bases fixes; ce n'est que le supplément qui joue un rôle actif vis-à-vis de l'ammoniaque.

» Si nous envisageons le sulfate de fer, dont Schatenmann avait prôné l'efficacité, nous pouvons calculer, avec les données qui précèdent, que les alcalis fixes du fumier produit dans l'année, par tête de gros bétail, immobiliseraient 200^{kg} de sulfate de fer. Pour retenir l'ammoniaque qui se dégage, il faudrait au moins 700^{kg} de sulfate de fer, même si ce sel entraînait intégralement en réaction, ce qui ne se réaliserait pas dans la pratique.

» Dans ces conditions la dépense, pour l'achat du produit absorbant, serait à peu près aussi élevée que le bénéfice représentant la valeur de l'azote fixé. Les mêmes considérations s'appliquent à la généralité des produits chimiques dont on avait conseillé l'emploi. D'ailleurs, l'introduction de ces produits, en faisant perdre au fumier son alcalinité, pourrait, comme le pense M. Dehérain, entraver la formation des produits humiques, dont l'effet sur le sol est si favorable.

» On voit que la fixation des quantités énormes d'ammoniaque qui se dégagent à l'étable n'est pas facile à réaliser pratiquement. L'emploi des litières de tourbe et de terres riches en humus paraît conduire aux meilleurs résultats. Si les conditions de milieu s'y prêtent, on peut avoir recours à ces matières; mais ce n'est pas le cas général et l'on ne saurait conseiller à l'agriculteur de délaisser la paille de ses récoltes pour acheter de la tourbe; on ne saurait non plus l'encourager à y substituer de la terre, matière très encombrante. Mais une pratique qui nous semble recommandable, c'est d'associer, à la paille des terres, particulièrement des terres tourbeuses ou humifères, dont quelques pelletées, jetées sur la litière, forment une couche qui entrave notablement la déperdition de l'ammoniaque. »

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Recherches sur la localisation des huiles grasses dans la germination des graines* (1). Note de M. EUGÈNE MESNARD, présentée par M. Duchartre.

« Les auteurs qui se sont occupés du rôle de l'huile dans la germination des graines oléagineuses ont examiné la question de deux manières diffé-

(1) Ce Travail a été fait au laboratoire de Biologie végétale de Fontainebleau sous la direction de M. Gaston Bonnier.

rentes : les uns, se plaçant au point de vue chimique ont déterminé en bloc, par des analyses, le mode de transformation de l'huile grasse ; les autres, préoccupés le plus souvent de la localisation de l'amidon et des sucres, ont observé incidemment au microscope la localisation de l'huile. J'ai repris l'examen microscopique des huiles en employant une méthode qui avait manqué à mes devanciers et en ayant soin de tenir compte, en même temps, de toutes les substances de réserve qui se rencontrent dans les graines observées.

» *Méthode technique.* — Dans une Note précédente sur le « Parfum des fleurs ⁽¹⁾ », j'ai indiqué le dispositif simple qui me permet d'hydrater les coupes par les vapeurs d'acide chlorhydrique pur. La réaction se fait lentement et peut durer de vingt-cinq à trente heures. Au bout de ce temps, le contenu des cellules est peu à peu détruit et l'huile se rassemble en un ou plusieurs globules très faciles à observer. En exposant la préparation pendant une ou deux secondes à des vapeurs d'iode sublimé, on colore l'huile en un beau jaune d'or transparent qui se détache très nettement sur le fond jaunâtre trouble du sac protoplasmique. On peut alors mesurer avec un micro-mètre le diamètre moyen des globules. En comptant le nombre des globules qui se trouvent dans une surface déterminée du champ optique, il est facile d'évaluer, par un calcul simple, la quantité d'huile qui se trouve dans les différentes parties d'une même préparation.

» L'emploi de l'acide chlorhydrique a un autre avantage. Il colore les matières albuminoïdes en violet, de telle sorte qu'en examinant des coupes dans les premières heures de l'expérience, on obtient la localisation de ces substances. Les albuminoïdes en voie de digestion (propeptones) ont une teinte rose. Les résultats ont été contrôlés, dans tous les cas, par les réactifs ordinaires. L'amidon a été reconnu par la méthode de Sachs ; le glucose par la liqueur cupropotassique.

» Mes recherches ont porté sur deux séries de graines.

» 1^o GRAINES OLÉAGINEUSES PROPREMENT DITES. — Dans le *Ricin*, les deux cotylédons aplatis l'un contre l'autre sont recouverts de toute la masse d'un albumen dont les cellules, très riches en huile, renferment également des matières albuminoïdes abondantes. On n'y observe pas d'amidon. Dans l'embryon, l'huile n'existe que dans le mésophylle des cotylédons ; les deux épidermes et l'assise en palissade n'en contiennent plus. La digestion des réserves commence dans la partie de l'albumen qui touche aux cotylédons. Il est bien rare que la consommation soit complète et il y a presque toujours un excès de réserves. Quand la radicule se développe, l'huile est entraînée peu à peu dans l'axe hypocotylé et à la base de la gemmule ; on la voit se résoudre bientôt en globules de plus en plus petits. Les matières albuminoïdes ne cheminent pas très loin et l'on n'en retrouve bientôt plus que dans les vaisseaux de l'axe hypocotylé et vers la pointe de la racine. L'amidon par contre semble avoir une distribution inverse de celle des albuminoïdes. Invisible normalement dans l'albumen, cette substance

(¹) E. MESNARD, *Recherches sur le mode de production du Parfum des fleurs* (*Comptes rendus*, 21 novembre 1892).

apparaît dans les cotylédons et devient très abondante dans l'axe hypocotylé où elle est ensuite transformée en glucose.

» Dans une graine de *Courge* à peine germée, l'huile et les albuminoïdes sont très abondants, sauf sur la face externe des cotylédons où se différencie un tissu chlorophyllien palissadique. Dans la radicule, l'amidon transitoire se rencontre là où les albuminoïdes n'existent pas. L'huile se perd peu à peu dans l'axe tout en restant indépendante de l'amidon.

» La graine mûre d'*Arachide* nous montre à la fois de l'huile, des matières albuminoïdes et de l'amidon. Au moment de la germination, des vaisseaux nombreux se développent dans la moitié externe des cotylédons et déterminent une zone de consommation dans laquelle disparaissent rapidement les albuminoïdes d'abord, puis l'huile et enfin l'amidon. Cette destruction de l'huile qui se produit au milieu des tissus de l'albumen et à l'endroit précis où se forment les cellules des vaisseaux, ne peut pas être évidemment attribuée à une diastase, car il faudrait que cet agent eût une localisation rigoureusement identique à celle des cellules qui doivent donner du bois ou du liber.

» Les expériences répétées sur un grand nombre de graines : *Pin sylvestre*, *Coton*, *Lin*, *Chanvre*, *Colza*, *Pavot*, *Bardane*, *Datura*, etc. ont donné les mêmes résultats.

» 2° GRAMINÉES. — Les grains de *Blé*, de *Seigle*, d'*Orge*, de *Maïs*, etc. présentent des exemples intéressants parce que ces grains ont un embryon nettement oléagineux et un albumen farineux. Sauf quelques modifications dans la nature ou dans la quantité des substances mises en présence, les phénomènes généraux restent les mêmes.

» Rappelons que dans un grain de Blé non germé, l'embryon riche en huile et en matières albuminoïdes touche au sac farineux par une sorte de disque, l'écusson recouvert lui-même d'un épiderme de nature spéciale. L'embryon se développe du côté opposé et communique avec l'écusson par une sorte de pédoncule. Tout le pourtour du sac farineux est recouvert d'une assise de cellules contenant également des albuminoïdes et de l'huile; c'est l'*assise à gluten*. Elle ne communique pas avec l'embryon.

» Durant la période de repos l'huile et les albuminoïdes apparaissent seuls dans l'écusson et dans l'embryon; il n'y a pas d'amidon. Au bout d'une dizaine d'heures de germination et alors que la digestion de l'albumen amylicé n'est pas encore commencée on voit apparaître de l'amidon transitoire dans l'écusson. Il se porte en masse vers l'embryon avec les albuminoïdes et l'huile qui se réduit en granules de plus en plus petits. Mais les albuminoïdes se maintiennent dans les parties où la croissance est très active; l'amidon se localise dans les autres parties. La localisation de l'huile est complètement indépendante de celle des autres substances.

» En même temps l'épiderme spécial de l'écusson, très riche en albuminoïdes, se développe beaucoup et se transforme en une *frange* de cellules cylindriques dont la longueur atteint trois ou quatre fois celle du début (*Maïs*). Par ces cellules on voit s'écouler dans l'albumen farineux un flux de matières albuminoïdes et diastasiques qui imbibe l'amidon et provoque sa digestion; l'huile semble contribuer pour une faible part à alimenter ce liquide digestif. L'assise à gluten ne reste pas non plus inactive; elle fournit également un liquide renfermant des albuminoïdes solubles, mais l'huile qu'elle contient disparaît très lentement.

» *Conclusions.* — De ces observations on peut conclure que :

» 1° *Sauf chez les Graminées, les huiles grasses ne sont pas localisées dans des assises spéciales.* Ces huiles disparaissent suivant les besoins de la consommation des tissus. En cela ces substances se comportent comme les albuminoïdes qu'elles accompagnent toujours.

» 2° *Le dédoublement des huiles par saponification sous l'influence d'une diastase spéciale ne paraît pas devoir exister.* La glycérine qui résulterait de ce dédoublement n'a pas été retrouvée par les analyses chimiques et la quantité d'acides gras que l'on a constatée est très faible. Certaines transformations des matières albuminoïdes suffiraient à expliquer la présence de ces acides.

» 3° *L'huile se montre, dans tous les cas, indépendante de l'amidon et du glucose, mais elle paraît se superposer aux matières albuminoïdes dans les réserves des graines mûres.* Comme, d'autre part, l'amidon transitoire semble se séparer des matières albuminoïdes dès les premières heures de la germination et alors que les graines ne sont pour ainsi dire qu'imbibées d'eau, il est plus simple de supposer que dans les graines mûres les différentes substances sont comme superposées les unes aux autres. »

M. N. PAGANA adresse, de l'île de Mételin (Turquie), une Note relative à la division de la gamme.

Cette Note sera soumise à l'examen de M. Cornu.

A 4 heures, l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section de Géographie et Navigation, par l'organe de son doyen M. l'amiral *Pâris*, présente la liste suivante de candidats à la place laissée vacante par le décès de M. *Jurien de la Gravière* :

<i>En première ligne</i>	M. HATT.
	M. BASSOT.
	M. BIENAYMÉ.
<i>En seconde ligne, par ordre alphabétique . . .</i>	M. CASPARI.
	M. GERMAIN.
	M. GUYOU.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu dans la prochaine séance.

La séance est levée à 5 heures et demie.

J. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 16 JANVIER 1893.

Des rapports entre la pneumonie de l'homme et la péripneumonie équine, par M. KELSCH, Médecin principal, Professeur au Val-de-Grâce. Extrait de la *Gazette hebdomadaire de Médecine et de Chirurgie*, octobre 1892. Paris, Masson ; 1 broch. in-8°. (Présenté par M. le baron Larrey.)

Recherche et dosage du grisou et de l'oxyde de carbone, par M. N. GRÉHANT. Extrait de la *Revue générale des Sciences pures et appliquées* ; 1 fasc. in-4°. (Présenté par M. le baron Larrey.)

Faune de la Normandie, par HENRI GADEAU DE KERVILLE. Fasc. III : Oiseaux (Pigeons, Gallinacés, Échassiers et Palmipèdes). Extrait du *Bulletin de la Société des Amis des Sciences naturelles de Rouen*. Paris, J.-B. Baillière et fils, 1892 ; 1 vol. gr. in-8°.

Annuaire statistique de la Ville de Paris, XI^e année ; 1890. Paris, G. Masson, 1892 ; 1 vol. in-4°.

Archives des Sciences biologiques, publiées par l'Institut impérial de Médecine expérimentale à Saint-Petersbourg. Tome I, n° 4. Saint-Petersbourg, 1892 ; 1 vol. in-4°.

Pinetum Danicum, conifers collected and observed, by Professor CARL HANSEN. London, 1892 ; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Duchartre.)

The nautical Almanac and astronomical Ephemeris for the year 1896 for the meridian of the royal Observatory at Greenwich. London ; 1 vol. in-8°.

Memorie di Matematica e di Fisica della Societa italiana delle Scienze ; Serie terza, Tomo VIII. Napoli, 1892 ; 1 vol. in-4°.

Memorie della reale Accademia delle Scienze di Torino ; Serie seconda, Tomo XLIII. Torino, 1892 ; 1 vol. in-4°.
